

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-002872

(43)Date of publication of application : 07.01.1997

Int.Cl.

C04B 35/49
H01L 41/187

(71)Applicant : NIPPON CEMENT CO LTD

(72)Inventor : EZAKI TORU

KATAOKA MASAKO
YAMAKAWA TAKAHIRO
TAKAHASHI SHIGERU

PIEZOELECTRIC COMPOSITION

Abstract:

RPOSE: To obtain a piezoelectric composition resistant to fracture even if large strain is developed, improved piezoelectric properties and mechanical properties, with MgO grains smaller in size than PZT-PMN grains as the matrix phase dispersed homogeneously.

INSTITUTION: A mixture of PbO, SrCO₃, Nb₂O₅, ZrO₂ and TiO₂ is first calcinated and then incorporated with MgO of greater grain size followed by conducting a secondary baking to effect homogeneous dispersion of the resultant MgO grains in PZT-PMN grains as the matrix phase, thus obtaining the objective piezoelectric composition consisting of an oxide of perovskite crystal, structure having a composition of the formula $Pb_{1-a-x}Sr_a(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_xZr_yTi_zO_{3-b}$ (in terms of atom number ratio, $0 \leq (a) \leq 0.10$; $0.05 \leq (b) \leq 0.05$; $0.2 \leq (x) \leq 0.5$; $0.2 \leq (y) \leq 0.4$; $0 \leq (z) \leq 0.5$; $(x+y+z)=1$).

LEGAL STATUS

Date of request for examination]

07.02.2002

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
to registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of
rejection]Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

OTICES *

an Patent Office is not responsible for any
ages caused by the use of this translation.

his document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

*** shows the word which can not be translated.

the drawings, any words are not translated.

AIMS

aim(s)]

aim 1] The piezo-electric constituent characterized by the MgO particle smaller than the PZT-PMN particle of a host
se distributing between particles in the oxide of the perovskite mold crystal structure which has the presentation
ressed with a degree type as a whole presentation.

-a-b Sra x Zr yTiz O(Mg1 / 3 Nb 2/3)3-b, however an atomic ratio -- $0 \leq a \leq 0.10$ $0.005 \leq b \leq 0.050$ $0.2 \leq x \leq 0.5$
 $\leq y \leq 0.40$ $0.3 \leq z \leq 0.5$ $x+y+z=1.0$ -- [Claim 2] The piezo-electric constituent with which a MgO particle with a

in particle diameter of 2 micrometers or less is characterized by distributing between host phase particles with a
in particle diameter of 5 micrometers or less in the oxide of the perovskite mold crystal structure which has the
sentation expressed with a degree type as a whole presentation.

; Pb1-a-b Sra x Zr yTiz O(Mg1 / 3 Nb 2/3)3-b+Agm, however an atomic ratio, and is $0 \leq a \leq 0.10$.

05 $\leq b \leq 0.050$ $0.2 \leq x \leq 0.5$ $0.2 \leq y \leq 0.40$ $0.3 \leq z \leq 0.5$ $x+y+z=1.00$ $\leq m \leq 0.05$

anslation done.]

NOTICES *

an Patent Office is not responsible for any
ages caused by the use of this translation.

his document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
*** shows the word which can not be translated.
the drawings, any words are not translated.

TAILED DESCRIPTION

tailed Description of the Invention]

01]

ustrial Application] This invention relates to the piezo-electric high constituent of the suitable mechanical strength
an actuator component, a pronunciation component, etc.

02]

scription of the Prior Art] A titanate-acid lead zirconate system constituent (PZT:PbZrO₃-PbTiO₃) it gets to know as
outstanding piezoelectric device which has a perovskite structure -- having -- **** -- this PZT -- further -- Pb(Mg^{1/3} /
b 2/3) O₃ Compound perovskite is added as the 3rd component. etc. -- Much piezoelectric material into which
zo-electric many properties were substantially changed according to the presentation compared with the PZT single
e is also developed, and these piezo electric crystal porcelain is used in the various field from the height of the
tric - mechanical energy conversion efficiency.

03] The component used for an actuator has that desirable from which a big deformation amount or the generating
e is acquired on a low electrical potential difference. Moreover, to a loudspeaker or a microphone, that from which
e sound pressure or output voltage is obtained is desirable. The piezo-electric constituent which suits such a demand
indicated by JP,44-17103,B and JP,4-78582,B.

04] What is indicated by the former is the constituent 3 which added PMN to PZT, i.e., Pb(Mg^{1/3} / 3 Nb 2/3) O₃-
ZrO₃-PbTiO₃. In a system constituent What permutes a part of Pb by Sr, Ba, or calcium, and is indicated by the latter
above-mentioned constituent -- setting -- Pb presentation ratio -- the amount of stoichiometries -- a constant rate --
ening, these are called a PZT-PMN mold piezo electric crystal, are piezoelectric porcelain which makes the
ovskite mold crystal structure the main configuration phases, and have high specific inductive capacity and electric
h - machine coupling coefficient, and a piezo-electric distorted constant.

05]

problem(s) to be Solved by the Invention] Although the conventional above-mentioned PZT-PMN mold piezo electric
stal has the outstanding piezo-electric property, it has the room of an improvement about a mechanical strength, and
ually, when the method of profit and a large signal are inputted, since the mechanical strength is inadequate, it may
ult a big output in destruction.

06]

means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly about the means which raises a mechanical
property, maintaining a piezo-electric high property, by distributing MgO which is one of the constituents between PZT-
IN particles, this invention persons advanced research to the header and the pan, and resulted that a high mechanical
ength was obtained in this invention.

07] That is, let it be a summary for this invention to be a piezo-electric constituent which consists of the following
configurations.

The piezo-electric constituent characterized by the MgO particle smaller than the PZT-PMN particle of a host phase
tributing between particles in the oxide of the perovskite mold crystal structure which has the presentation expressed
th a degree type as a whole presentation.

08] By Pb^{1-a-b} Sr^a x Zr^y Ti^z O(Mg^{1/3} / 3 Nb 2/3)^{3-b}, however the atomic ratio 0 ≤ a ≤ 0.10

05 ≤ b ≤ 0.050.2 ≤ x ≤ 0.5 0.2 ≤ y ≤ 0.40.3 ≤ z ≤ 0.5 x+y+z=1.0 (2) Above (1) To a piezo-electric constituent The
zo-electric constituent with which Ag is the constituent contained 0-0.05 mols at the outside rate, and a MgO particle
th a mean particle diameter of 2 micrometers or less is characterized by distributing between host phase particles with
mean particle diameter of 5 micrometers or less.

09] This invention is explained below at a detail.

10] The piezo-electric constituent of a presentation and organization condition this invention is a PZT-PMN mold piezo-electricity constituent which has the same presentation as what is indicated by JP,44-17103,B and JP,4-78582,B, the fundamental presentation range, its piezo-electric property, etc. are as being indicated by these, and do not require many explanation. That is, in order to demonstrate the property which was excellent as a piezo electric crystal, it is required to be in this presentation range, and the fundamental presentation of the piezo-electric constituent of this invention is included in the range indicated by these, and has high specific inductive capacity and electric - machine coupling coefficient, therefore is excellent in a piezo-electric distorted constant.

11] The difference with the conventional above-mentioned PZT-PMN mold piezo-electricity constituent is that the MgO particle smaller than this particle is distributing between the PZT-PMN particles of a host phase, though it is the same presentation range. Here, it says that the mean particle diameter of MgO is smaller than the mean particle diameter of a host phase in it being smaller than the particle of a host phase. If the mean particle diameter of a MgO particle is larger than the mean particle diameter of a host phase, it will be easy to generate a crack near the MgO particle, and the effectiveness of this invention will not be acquired.

12] Although it is difficult to limit the variance of a MgO particle in this invention, if ten or more MgO particles exist in 100micro square of field, the effectiveness of this invention will be acquired as a temporary rule of thumb. In addition, distribution of a MgO particle can be checked by observation by the electron microscope. Since average atomic weight is small compared with the PZT-PMN particle of a host phase, since MgO is observed in the secondary electron image of a scanning electron microscope blacker than a host phase, it can be identified, and can check a distributed condition easily.

13] The manufacture approach is not limited about the piezo-electric constituent of manufacture approach this invention. By having the presentation and organization condition which were already described, the outstanding piezo-electric property and the outstanding mechanical strength are obtained. The suitable manufacture approach by which the presentation and an organization condition are acquired is explained below. In addition, this manufacturing method is not limited and does not limit this invention.

14] In mixing all raw materials from the start, it uses what has a bigger particle size of MgO raw materials (MgO, CO_3 , etc.) than other raw materials. When a raw material is calcinated by using the MgO raw material of a big particle size, a part of MgO can remain as unreacted, and it can change into the condition of having distributed as a particle which the MgO particle became independent of between the PZT-PMN particles produced by baking of other raw materials.

15] Moreover, the approach of mixing and carrying out temporary quenching of other raw materials except a MgO raw material, and mixing and carrying out the second bake of the MgO raw material after temporary quenching may be used. In addition, as for a MgO raw material, what has a comparatively big particle size is desirable also in this case. Since a MgO particle may be absorbed by the host phase if the particle size of MgO is too small or long duration baking is carried out by high temperature, it is not desirable.

16] Also in which process, if a production process and the suitable conditions according to a raw material are lowered, the piezo-electric constituent of this invention can be obtained with sufficient repeatability.

17] The above of control this invention of particle size (2) A piezo-electric constituent is the above (1). A presentation is made to contain 0-0.05 mols of Ag at the outside rate. By making Ag contain in the above-mentioned range, it becomes easy to both make small mean particle diameter of a host phase and mean particle diameter of MgO, and, moreover, it does not produce a problem on a piezo-electric property.

18] The piezo-electric constituent of this invention is the above (2) although the dispersion effect of a MgO particle reduces a mechanical strength. After permitting existence of some Ag, a piezo-electric constituent makes particle size of each particle smaller, and raises a mechanical strength more. By adding Ag of the above-mentioned content, in the mean particle diameter of 2 micrometers or less and a host phase particle, mean particle diameter of a MgO particle is set to 5 micrometers or less, and, specifically, the piezo-electric constituent of a mechanical strength still higher than the thing with a bigger particle size than this is obtained [mean particle diameter].

19] In addition, if the mean particle diameter of a host phase and a MgO particle is the above-mentioned range even when Ag is not included, an equivalent mechanical strength can be obtained.

20] Invention] The basic presentation of the piezo-electric constituent of this invention is the same as that of what is indicated by JP,44-17103,B and JP,4-78582,B, therefore it has the piezo-electric property which excelled as indicated by these. Above (2) Although a constituent contains little Ag, this does not change a piezo-electric property.
21] rather, by this invention, distributing a MgO particle between host phase particles, and by controlling the particle size of these particles, a mechanical strength is markedly alike and is improved.

[22] In this contractor engaged in the ceramics, it is well-known that the mechanical strength of the particle tributed ceramics or the ceramics with small particle diameter is high. Although these on-the-strength improvement ans were already applied to ceramics for structural materials, such as an alumina and silicon nitride, with the amics which needs electric functions, such as electrostrictive ceramics, we were anxious about degradation of the ctrical characteristics, and it was rare to inquire itself.

[23] For example, in the ceramics for structural materials, although an alumina is well used as a particulate material d for the improvement in on the strength, if an alumina is added, in the piezo electric crystal ceramics of a lead tem, the problem on which Pb is absorbed by the alumina and reduces a piezo-electric property and a degree of tering is pointed out. Furthermore, if sintering particle size becomes small with an alumina, a coercive electric field l go up, and there is also a report that specific inductive capacity falls.

[24] With the piezo-electric constituent of this invention, there is such no problem and it is thought that this has proved reinforcement, without spoiling a piezo-electric property by making into a particulate material MgO which are ne raw materials. If it is the presentation range of this invention, even if it stops particle size small, there will be no blem in a piezo-electric property.

[25] Working Example(s) and Comparative Example(s)] The example of this invention is shown with the example of a nparison below.

[26] They are PbO:206.45g and SrCO₃ so that it may be set to example 1Pb_{0.93}Sr_{0.05} (Mg₁ / 3 Nb_{2/3}) 0Zr_{0.30}Ti_{0.40}O_{2.98}. : 7.38g, Nb₂O₅ : 26.58g, ZrO₂ : 36.97g, TiO₂ : 31.96g was measured. These raw materials re mixed with the mill through a zirconia ball (diameter of 3-10mm) for 24 hours, and temporary quenching was ried out at the temperature of 800 degrees C in after [desiccation] alumina ** for 2 hours. This temporary- nching powder was fed into the same mill, 300g of water was put in, and it ground for 24 hours.

[27] On the other hand, MgO powder with a mean particle diameter of 4 micrometers is prepared, and 4.03g was asured after this. This MgO powder was fed into the above-mentioned mill, 40g of PVA water solutions was added more%, and it mixed for 2 hours. This slurry was dried in the rotary evaporator, the particle size regulation was ried out through the nylon mesh of #100, and it considered as the powder for shaping. Metal mold shaping is carried cylindrical [t 3xw 5xL 30mm] and disc-like [of phi20xt 2mm] using this powder, and also they are 1.5 ton/cm². p (***** press between the colds) was carried out by the pressure.

[28] These samples were calcinated in magnesia ** for 1250 degree-Cx 2 hours, and the sintered compact was ained. The sintered compact of a disc-like sample can be burned on both sides in Ag electrode, after it carries out the of the thickness to 1.0mm, in a 100-degree C silicone oil, the direct current voltage of 2kV is impressed for 10 utes, and it polarizes it, and it is the direction electromechanical coupling coefficient Kr of a path. Specific- uctive-capacity epsilon_n It measured (n= 10).

[29] The cylindrical sample beveled with the emery paper of #800, after carrying out the lap of the thickness to mm, and it performed the three-point bending test in span 20mm (n= 10).

[30] Moreover, when gazed at the organization with the scanning electron microscope, the mean particle diameter of matrix particle is about 6 micrometers, and the blackish particle with a mean particle diameter of 2.5 micrometers was tributing an average of 15.4 baking sides of a disk sample in the 100micrometerx100micrometer field. Mg was ected as a result of carrying out EDX (energy dispersion mold fluorescence X rays) analysis of this blackish particle. reover, about this sample, as a result of identifying a phase with powder X-ray diffractometer, the very weak MgO stal phase was detectable besides the perovskite phase.

[31] the result of electric measurement -- electromechanical coupling coefficient Kr of the direction of a path 65.2% l specific-inductive-capacity epsilon_n 4610 or 3-point flexural strength -- 13.4 Kg/mm² it was .

[32] namely, the piezoelectric constituent of an organization which the MgO particle with a mean particle diameter of micrometers distributed in the PZT-PMN matrix with a mean particle diameter of about 6 micrometers -- Kr : 65.2% l epsilon_n : 4610 and the piezo-electric property which is satisfactory practically -- having -- further -- 3 point flexural ength:13.4 Kg/mm² It had high disruptive strength.

[33] According to the same process as an example 1, the sintered compact was obtained from the example of nparison 1 beginning except having mixed MgO powder. namely, all the raw materials containing MgO -- the same nbination as an example 1 -- mixing -- the same conditions -- temporary quenching -- carrying out -- after desiccation he again same mill -- 24 hours -- grinding -- a binder -- tales doses -- in addition, it mixed for 2 hours. Next actuation s performed similarly and the sintered compact was obtained.

[34] The blackish particle was not found, although sintering particle size was about 6 micrometers when SEM servation of this sample was carried out. The peak of MgO did not find XRD analysis, either. Kr of this sample 65.5%

epsilon Although it was 4580, three-point flexural strength is 10.3 Kg/mm². It was low.

35] According to the same process as an example 1, the sintered compact was obtained except having set to 10 micrometers mean particle diameter of the MgO powder used example of comparison 2. The MgO particle with a mean particle diameter of 7.2 micrometers was distributing the organization of this sample in the matrix with a mean particle diameter of about 6 micrometers.

36] Kr of this sample 64.7% and epsilon 4550 or 3-point flexural strength -- 9.5 kg/mm² it is -- the mechanical strength was a little low.

37] Zirconia beads with a diameter of 1.0mm were used instead of the example 2 zirconia ball, the on-the-strength ring type mill was used instead of the ball mill, except having made the residence time into 20 minutes, raw material grinding, temporary quenching, and grinding were performed like the example 1, and powder was obtained. Except having made burning temperature into 1180 degrees C, the sintered compact was obtained like the example 1 and organization observation, piezo-electric property measurement, and three-point flexural strength measurement were formed similarly.

38] The MgO particle with a mean particle diameter of 1.5 micrometers was distributing the organization of this sample in the matrix with a mean particle diameter of 5 micrometers. Kr 65.7% and epsilon 4610 and a problem -- there is nothing -- three-point flexural strength -- 15.3 kg/mm² it was .

39] 3.23g of Ag powder was added at the time of mixing of the example 3 beginning, and also powder was obtained according to the same process as an example 2, and the sintered compact was obtained like the example 1 except having made burning temperature into 1100 degrees C. The MgO particle with a mean particle diameter of 0.8 micrometers was distributing in the matrix with a mean particle diameter of 2 micrometers as a result of organization observation. This SEM photograph was shown in drawing 1 and drawing 2 .

40] Kr 65.5% and epsilon There are not 4640 and a problem and three-point flexural strength is 16.2 kg/mm². The hardness value was shown.

41] Drawing 1 is a secondary electron image by the electron microscope, and vapor-deposits carbon to the baking stage of a sample. Moreover, drawing 2 expands the black part of drawing 1 . As shown in drawing 1 , about 2-micrometer host phase particle has sintered this sintered compact to one, and it is observed that the part black in the meantime is distributing. It was checked that this black part is a constituent particle from drawing 2 . Moreover, many O(s) were detected as a result of performing point analysis according this black particle to EDX.

42] [Effect of the Invention] The piezo-electric constituent of this invention can fully pull out the electrical characteristics which cannot break easily even if it generates a big distortion, therefore this constituent originally has. Consequently, industrial utilization range of this constituent ingredient is substantially expandable.

translation done.]

OTICES *

an Patent Office is not responsible for any
ages caused by the use of this translation.

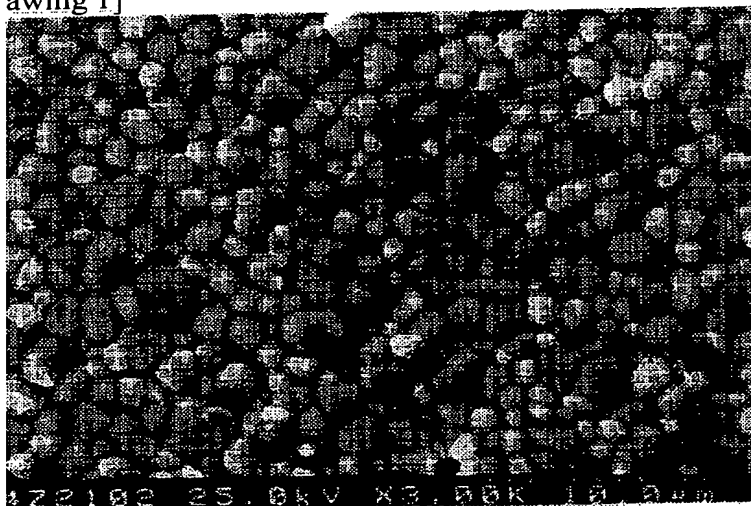
his document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

*** shows the word which can not be translated.

i the drawings, any words are not translated.

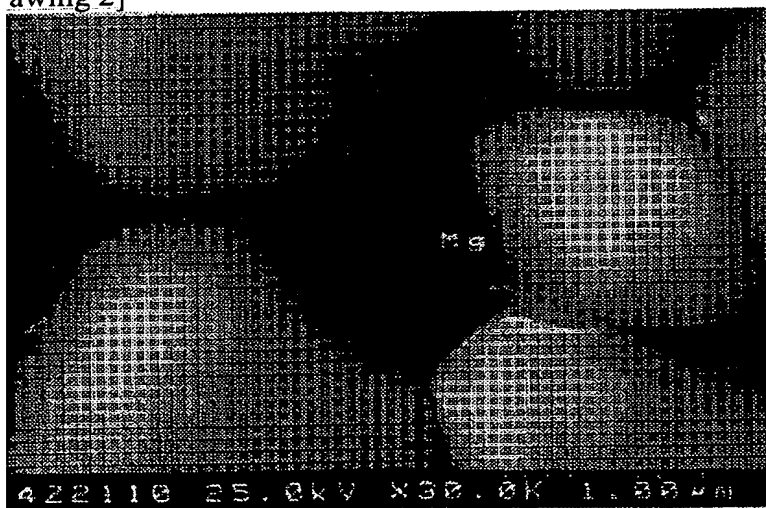
AWINGS

rawing 1]



図面代用写真

rawing 2]



図面代用写真

translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-2872

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月7日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/49			C 0 4 B 35/49	Z
H 0 1 L 41/187			H 0 1 L 41/18	1 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-175432

(22) 出願日 平成7年(1995) 6月19日

(71) 出願人 000004190

日本セメント株式会社

東京都千代田区大手町1丁目6番1号

(72) 発明者 江崎 徹

東京都北区浮間1-3-1-315

(72) 発明者 片岡 昌子

千葉県市川市田尻5-18-21

(72) 発明者 山川 孝宏

東京都北区浮間1-3-1-1009

(72) 発明者 高橋 繁

埼玉県志木市柏町6-25-27

(74) 代理人 弁理士 田中 雅雄

(54) 【発明の名称】 圧電組成物

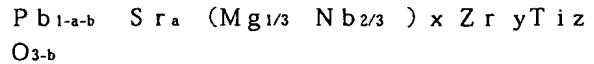
(57) 【要約】

【構成】 ペロブスカイト型結晶構造を有するP Z T-PMN酸化物において、母相のP Z T-PMN粒子より小さいM g O粒子が粒子間に分散していることを特徴とする圧電組成物、および該圧電組成物にA gが外割りで0~0.05モル含有された組成物であって、平均粒径2μm以下のM g O粒子が、平均粒径5μm以下の母相粒子間に分散していることを特徴とする圧電組成物。

【効果】 大きな歪を発生させても壊れ難く、電気的特性を十分に引き出すことができるので、多方面での大幅な工業的利用が可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 全体組成として次式で表される組成を有するペロブスカイト型結晶構造の酸化物において、母相のPZT-PMN粒子より小さいMgO粒子が粒子間に分散していることを特徴とする圧電組成物。

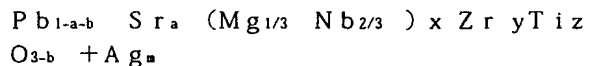


ただし原子比で、 $0 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.05$

$0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.4$

$0.3 \leq z \leq 0.5$ 、 $x+y+z=1.0$

【請求項2】 全体組成として次式で表される組成を有するペロブスカイト型結晶構造の酸化物において、平均粒径 $2\mu m$ 以下のMgO粒子が、平均粒径 $5\mu m$ 以下の母相粒子間に分散していることを特徴とする圧電組成物。



ただし原子比で、 $0 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.05$

$0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.4$

$0.3 \leq z \leq 0.5$ 、 $x+y+z=1.0$

$0 \leq m \leq 0.05$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アクチュエータ素子、発音素子などに好適な、機械的強度の高い圧電組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】チタン酸ジルコン酸鉛系組成物(PZT: $PbZrO_3 - PbTiO_3$)は、ペロブスカイト構造を有する優れた圧電素子として知られており、このPZTにさらに $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ などの複合ペロブスカイトを第3成分として加え、PZT単味に比べて圧電諸特性を組成に応じて大幅に変えられるようにした圧電材料も多数開発されており、これらの圧電体磁器は、その電気-機械エネルギー変換効率の高さから多方面の分野で利用されている。

【0003】アクチュエータに用いる素子は低い電圧で大きな歪量または発生力が得られるものが好ましい。また、スピーカやマイクロホンには大きい音圧または出力電圧が得られるものが好ましい。このような要求に適う圧電組成物が特公昭44-17103号および特公平4-78582号に記載されている。

【0004】前者に記載されているものは、PZTにPMNを加えた組成物、すなわち $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbZrO_3 - PbTiO_3$ 系組成物において、Pbの一部をSr、BaまたはCaによって置換したものであり、また後者に記載されているものは、上記組成物においてPb組成比を化学量論量よりも一定

量少なくしたものであって、これらはPZT-PMN型圧電体と呼ばれ、ペロブスカイト型結晶構造を主な構成相とする圧電性磁器であり、高い比誘電率および電気-機械結合係数、圧電歪定数を有する。

【0005】

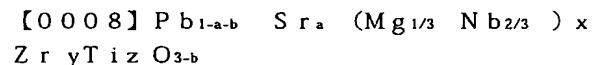
【発明が解決しようとする問題点】従来の上記PZT-PMN型圧電体は優れた圧電特性を有するが機械的強度については改善の余地があり、実際に大きな出力を得ようと大きい信号を入力した場合に、機械的強度が不十分なため破壊に至る場合がある。

【0006】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、高い圧電特性を維持しつつ機械的特性を向上させる手段について鋭意研究した結果、構成成分の一つであるMgOをPZT-PMN粒子間に分散させることにより、高い機械的強度が得られることを見出し、さらに研究を進めて本発明に至った。

【0007】即ち、本発明は以下の構成からなる圧電組成物であることを要旨とする。

(1) 全体組成として次式で表される組成を有するペロブスカイト型結晶構造の酸化物において、母相のPZT-PMN粒子より小さいMgO粒子が粒子間に分散していることを特徴とする圧電組成物。



ただし原子比で、 $0 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.05$

$0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.4$

$0.3 \leq z \leq 0.5$ 、 $x+y+z=1.0$

(2) 上記(1)の圧電組成物に、Agが外割りで0~0.05モル含有された組成物であって、平均粒径 $2\mu m$ 以下のMgO粒子が、平均粒径 $5\mu m$ 以下の母相粒子間に分散していることを特徴とする圧電組成物。

【0009】以下に本発明を詳細に説明する。

【0010】組成および組織状態

本発明の圧電組成物は、特公昭44-17103号および特公平4-78582号に記載されているものと同様の組成を有するPZT-PMN型圧電組成物であり、基本的な組成範囲およびその圧電特性等はこれらに記載されているとおりであって多くの説明を要しない。即ち、圧電体として優れた特性を発揮するためには、この組成範囲にあることが必要であって、本発明の圧電組成物の基本的な組成はこれらに記載された範囲に含まれるものであり、従って、高い比誘電率および電気-機械結合係数を有し、圧電歪定数に優れる。

【0011】従来の上記PZT-PMN型圧電組成物との相違は、同じ組成範囲でありながら、母相のPZT-PMN粒子の間に、該粒子よりも小さいMgO粒子が分散していることである。ここで、母相の粒子よりも小さいとは、母相の平均粒径よりもMgOの平均粒径が小さ

いことを云う。もし、母相の平均粒径よりもMgO粒子の平均粒径が大きいと、MgO粒子の近傍にクラックが発生し易く、本発明の効果が得られない。

【0012】本発明においてMgO粒子の分散量を限定することは困難であるが、一応の目安として、100 μ 平方の領域に10個以上のMgO粒子が存在していれば本発明の効果が得られる。なお、MgO粒子の分散は電子顕微鏡による観察で確認することができる。MgOは母相のPZT-PMN粒子に比べて平均原子量が小さいので、走査型電子顕微鏡の2次電子像において母相より黒く観察されるので識別が可能であり、容易に分散状態が確認できる。

【0013】製造方法

本発明の圧電組成物について製造方法は限定されない。すでに述べた組成および組織状態を有することにより、優れた圧電特性と機械的強度が得られる。この組成および組織状態が得られる好適な製造方法を以下に説明する。なお本製造法は例示であり、本発明を限定するものではない。

【0014】始めから全ての原料を混合する場合には、MgO原料(MgO、MgCO₃など)の粒径が他の原料よりも大きなものを用いる。大きな粒径のMgO原料を用いることにより、原料を焼成した場合に、MgOが一部未反応として残り、他の原料の焼成によって生じたPZT-PMN粒子の間にMgO粒子が独立した粒子として分散した状態にすることができる。

【0015】また、MgO原料を除く他の原料を混合して仮焼し、仮焼後にMgO原料を混合して2次焼成する方法でも良い。なお、この場合にもMgO原料は比較的粒径の大きなものが好ましい。MgOの粒径が小さ過ぎたり、高温で長時間焼成したりするとMgO粒子が母相に吸収される場合があるので好ましくない。

【0016】いずれの製法においても、製造工程および原料に応じた適切な条件に従えば再現性良く本発明の圧電組成物を得ることができる。

【0017】粒径の制御

本発明の上記(2)の圧電組成物は、上記(1)の組成にAgを外割りで0~0.05モル含有させたものである。Agを上記範囲で含有させることにより母相の平均粒径およびMgOの平均粒径を共に小さくするのが容易になり、しかも圧電特性のうえでは問題を生じない。

【0018】本発明の圧電組成物は、MgO粒子の分散効果により機械的強度を高めたものであるが、上記(2)の圧電組成物は、多少のAgの存在を許容したうえで、各粒子の粒径をより小さくして機械的強度をより高めたものである。具体的には、上記含有量のAgを加えることにより、MgO粒子の平均粒径を2 μ m以下および母相粒子の平均粒径を5 μ m以下にし、これより大きな粒径のものより更に高い機械的強度の圧電組成物が得られる。

【0019】なお、Agを含まない場合でも、母相およびMgO粒子の平均粒径が上記範囲であれば、同等の機械的強度を得ることができる。

【0020】

【作用】本発明の圧電組成物の基本組成は、特公昭44-17103号および特公平4-78582号に記載されているものと同様であり、従って、これらに記載されているとおりの優れた圧電特性を有する。上記(2)の組成物は、少量のAgを含むが、これは圧電特性を変えるものではない。

【0021】むしろ本発明では、母相粒子間にMgO粒子を分散させること、及び、これら粒子の粒径を制御することにより、機械的強度が格段に改善される。

【0022】セラミックスに携わる当業者においては、粒子分散型セラミックスや粒子径が小さいセラミックスの機械的強度が高いことは公知である。これらの強度改善手段はアルミナや窒化ケイ素などの構造材料用セラミックスには既に応用されているが、圧電セラミックスなどの電気的機能を必要とするセラミックスでは、その電気的特性の劣化が懸念され、研究されること自体が少なかった。

【0023】例えば、構造材料用セラミックスにおいては、強度向上のために使用される分散粒子としてアルミナが良く用いられるが、鉛系の圧電体セラミックスにおいては、アルミナを加えるとPbがアルミナに吸収されて圧電特性や焼結性を低下させる問題が指摘されている。さらに、アルミナにより焼結粒径が小さくなると抗電界が上昇し、また比誘電率が低下するとの報告もある。

【0024】本発明の圧電組成物ではこのような問題が無く、これは原料の一部であるMgOを分散粒子にすることによって圧電特性を損なわずに強度を改善できたものと考えられる。本発明の組成範囲であれば、粒径を小さく抑えても圧電特性には問題がない。

【0025】

【実施例および比較例】以下に本発明の実施例を比較例と共に示す。

【0026】実施例1

Pb_{0.93} Sr_{0.05} (Mg_{1/3} Nb_{2/3})_{0.30} Zr_{0.30} Ti_{0.40} O_{2.98} となるよう、PbO:206.45g、SrCO₃:7.38g、Nb₂O₅:26.58g、ZrO₂:36.97g、TiO₂:31.96gを計り取った。これらの原料をジルコニアボール(直径3~10mm)を媒体としたミルにて24時間混合し、乾燥後アルミナ匣中にて800℃の温度で2時間仮焼した。この仮焼粉末を同じミルに投入し、水300gを入れて24時間粉碎した。

【0027】一方平均粒径4 μ mのMgO粉末を用意し、これから4.03g計り取った。このMgO粉末を上記ミルに投入し、更に10%PVA水溶液40gを添

加して2時間混合した。このスラリーをロータリーエバポレータにて乾燥し、#100のナイロンメッシュを通して整粒して成形用粉末とした。この粉末を用いて、 $3 \times 5 \times 30$ mmの棒状および 20×2 mmの円板状に金型成形し、更に 1.5 ton/cm^2 の圧力にてCIP（冷間当方圧プレス）した。

【0028】これらの試料をマグネシア匣中で $1250^\circ\text{C} \times 2$ 時間焼成し、焼結体を得た。円板状試料の焼結体は厚みを 1.0 mm にラップした後、両面にAg電極を焼きつけ、 100°C のシリコンオイル中にて 2 kV の直流電圧を 10 分間印加して分極し、径方向電気機械結合係数 K_r と比誘電率 ϵ_r を測定した（ $n=10$ ）。

【0029】棒状試料は厚みを 2.0 mm にラップした後#800のエメリー紙で面取りを行い、スパン 20 mm にて3点曲げ試験を行った（ $n=10$ ）。

【0030】また円板試料の焼成面を走査型電子顕微鏡にて組織を観察したところ、マトリックス粒子の平均粒径は約 $6 \mu\text{m}$ であり、 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の領域内に平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ の黒っぽい粒子が平均 15.4 個分散していた。この黒っぽい粒子をEDX（エネルギー分散型蛍光X線）分析した結果、Mgが検出された。またこの試料について、粉末X線回折装置にて相の同定を行った結果、ペロブスカイト相の他にごく弱いMgO結晶相が検出できた。

【0031】電気的測定の結果、径方向の電気機械結合係数 K_r は 65.2% 、比誘電率 ϵ_r は 4610 、3点曲げ強度は 13.4 Kg/mm^2 であった。

【0032】即ち、平均粒径約 $6 \mu\text{m}$ のPZT-PMNマトリックス中に平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ のMgO粒子が分散した組織の圧電性組成物は、 $K_r : 65.2\%$ 、 $\epsilon_r : 4610$ と実用上問題の無い圧電特性を有し、更に3点曲げ強度： 13.4 Kg/mm^2 と高い破壊強度を有していた。

【0033】比較例1

最初からMgO粉末を混合した以外は実施例1と同じ工程に従って焼結体を得た。即ち、MgOを含む全ての原料を実施例1と同じ配合にて混合し、同じ条件で仮焼し、乾燥後再度同じミルにて 24 時間粉碎し、バインダを同量加えて 2 時間混合した。後の操作も同様に行い、焼結体を得た。

【0034】この試料をSEM観察したところ、焼結粒径は約 $6 \mu\text{m}$ であったが、黒っぽい粒子は見当たらなかった。XRD分析でもMgOのピークは見つからなかった。この試料の K_r は 65.5% 、 ϵ_r は 4580 であったが、3点曲げ強度は 10.3 Kg/mm^2 と低かった。

【0035】比較例2

用いたMgO粉末の平均粒径を $10 \mu\text{m}$ とした以外は実

施例1と同じ工程に従って焼結体を得た。この試料の組織は平均粒径約 $6 \mu\text{m}$ のマトリックス中に平均粒径 $7.2 \mu\text{m}$ のMgO粒子が分散していた。

【0036】この試料の K_r は 64.7% 、 ϵ_r は 4550 、3点曲げ強度は 9.5 Kg/mm^2 であり、機械的強度がやや低いものであった。

【0037】実施例2

ジルコニアボールの替わりに直径 1.0 mm のジルコニアビーズを、ボールミルの替わりに強度攪拌式ミルを用い、滞留時間を 20 分とした以外は実施例1同様に原料混合、仮焼、粉碎を行って粉末を得た。焼成温度を 1180°C とした以外は実施例1と同様にして焼結体を得、同様に組織観察、圧電特性測定、3点曲げ強度測定を行った。

【0038】この試料の組織は平均粒径 $5 \mu\text{m}$ のマトリックス中に、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ のMgO粒子が分散していた。 K_r は 65.7% 、 ϵ_r は 4610 と問題無く、3点曲げ強度は 15.3 Kg/mm^2 であった。

【0039】実施例3

最初の混合時にAg粉末を 3.23 g 加えた他は実施例2と同様の工程により粉末を得、焼成温度を 1100°C とした以外は実施例1と同様に焼結体を得た。組織観察の結果、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ のマトリックス中に、平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ のMgO粒子が分散していた。このSEM写真を図1および図2に示した。

【0040】 K_r は 65.5% 、 ϵ_r は 4640 と問題無く、3点曲げ強度は 16.2 Kg/mm^2 と高い値を示した。

【0041】図1は電子顕微鏡による2次電子像であり、試料の焼成面に炭素を蒸着したものである。また図2は図1の黒色部分を拡大したものである。図1に示すように本焼結体は約 $2 \mu\text{m}$ の母相粒子が一体に焼結しており、その間に黒い部分が分散しているのが観察される。この黒色部分は図2から構成粒子であることが確認された。また、この黒色粒子をEDXによる点分析を行った結果、MgOが多く検出された。

【0042】

【発明の効果】本発明の圧電組成物は大きな歪を発生させても壊れ難く、従って、この組成物が本来有している電気的特性を十分に引き出すことができる。この結果、本組成物材料の工業的利用範囲を大幅に拡大することができる。

【図面の簡単な説明】

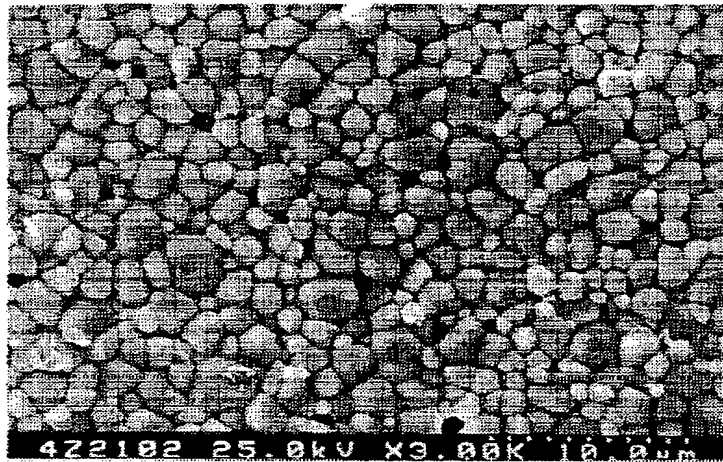
【図1】実施例3の圧電組成物の電子顕微鏡写真（倍率 $3,000$ 倍）

【図2】図1の黒色部分を拡大した電子顕微鏡写真（倍率 $30,000$ 倍）

(5)

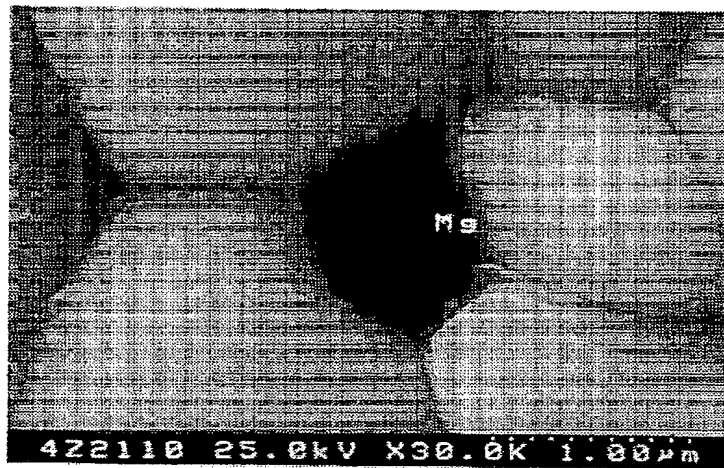
特開平9-2872

【図1】



図面代用写真

【図2】



図面代用写真